

SÉRIE A, n° 210

N° D'ORDRE : 234

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

René LEQUIR

Ingénieur chimiste I. C. L.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE CHIMIQUE ET MAGNÉTIQUE DE QUELQUES SELS
COMPLEXES ORGANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Nov^{bre} 1930, devant la Commission d'examen

Président : M. PASCAL.

Examineurs : { M. GUICHARD.
 { M. DARMOIS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1930

SÉRIE A, n° 210
N° D'ORDRE : 234

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR



René LECUIR

Ingénieur chimiste I. C. L.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE CHIMIQUE ET MAGNÉTIQUE DE QUELQUES SELS
COMPLEXES ORGANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1930, devant la Commission d'examen

Président : M. PASCAL.

Examineurs : { M. GUICHARD.
 { M. DARMOIS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^e, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen Ch. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. {
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.

ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs {
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et Histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
E. ESCLANGON Astronomie.

E. PÉCHARD . . .	Chimie (Enst P.C.N.).	M. JAVILLIER . .	Chimie biologique.
M. GUICHARD . .	Chimie minérale.	A. DUFOUR . . .	Physique (P.C.N.).
A. GUILLET . . .	Physique.	F. PICARD . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. MAUGUIN . . .	Minéralogie.		
L. BLARINGHEM .	Botanique.	ROBERT-LÉVY . .	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY .	Pétrographie.	L. DUNoyer . . .	Optique appliquée.
A. DEREIMS . . .	Géologie.	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P.C.N.)
A. DENJOY . . .	Calcul différ ^l et intégr ^l .	A. DEBIERNE . .	Radioactivité.
H. BÉNARD . . .	Mécanique expérimentale des fluides.	M. FRÉCHET . .	Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.
E. DARMOIS . . .	Physique.		
G. BRUHAT . . .	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
H. MOUTON . . .	Chimie physique.		
L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.		

Secrétaire A. PACAUD.

A MES PARENTS

A MONSIEUR PASCAL

Professeur à la Sorbonne

Hommage d'affectueuse reconnaissance.

ÉTUDE CHIMIQUE ET MAGNÉTIQUE
DE
SELS COMPLEXES ORGANIQUES

INTRODUCTION

Ableg et Bodlander définissaient les combinaisons complexes : des sels dans lesquels l'un des ions peut être considéré comme une combinaison moléculaire résultant de l'union d'un ion simple avec une molécule électriquement neutre. Messieurs Urbain et Sénéchal, dans leur livre *Introduction à la chimie des complexes*, objectent que cette manière de voir ne peut être considérée comme conforme aux faits s'il ne s'agit de sels doubles. Elle est discutable dans le cas de certains complexes parfaits. Aussi, pour ces derniers auteurs : tantôt les ions sont formés d'un seul atome, ce sont les ions simples ; tantôt ils sont formés de plusieurs atomes, ce sont des ions complexes.

Ces ions complexes, au moins pour leur partie non dissociée, qu'ils soient électronégatifs ou électropositifs, possèdent les caractères de véritables corps simples. Jusqu'ici, leur étude a été plus particulièrement faite en solution. Si ces combinaisons sont susceptibles de résister à l'hydrolyse, leurs solutions ne donnent pas avec les réactifs chimiques

de leurs éléments constitutifs les colorations où les précipités accoutumés. Le plus souvent l'ion complexe est dissocié, et par suite, on retrouve les réactions analytiques atténuées ou partielles des divers éléments.

La présence d'un atome métallique dans un ion complexe n'est pas caractéristique de ce genre de combinaisons ; mais l'utilité que présente l'étude des réactions analytiques des sels minéraux, et le nombre considérable des ions complexes susceptibles de se grouper autour de certains atomes métalliques, a particulièrement développé la chimie des complexes minéraux.

Nous avons été frappé du petit nombre de sels organiques dont les propriétés sont bien connues.

Il était intéressant de poursuivre l'étude de ces composés. Sur les conseils de M. Pascal, nous avons préparé et cherché parmi eux des ions électronégatifs complexes.

M. Pascal, étudiant les sels de fer complexes a remarqué que la disparition des propriétés chimiques du métal entraîne parallèlement celle de ses propriétés magnétiques. Bien plus, on peut suivre la dissociation de l'ion complexes par la variation de la susceptibilité magnétique de la solution. Ainsi du point de vue magnétique, l'existence d'un ion complexe se traduit par une dérogation à la loi énoncée par Wiedemann : « Le magnétisme moléculaire de sels d'un même métal est sensiblement constant. »

Le coefficient d'aimantation moléculaire varie peu pour les sels de même constitution d'un même métal et se trouve fortement abaissé quand on a affaire à des sels complexes. Cette conclusion étendue de l'état dissous aux molécules solides par Mme Cotton-Feytis, lui permit l'examen des sels de cobaltamines, tout en évitant les modifications qu'ils éprouvent fréquemment en solution. Ainsi, l'emploi du champ magnétique comme réactif des combinaisons complexes présente l'avantage de saisir ces composés sous leur forme stable initiale indépendamment de toute hydrolyse ; de plus, il est possible d'aborder l'étude de la constitution des corps insolubles dans tous les réactifs usuels.

Si on a soin d'effectuer les mesures à température constante, on peut avoir sur les sels complexes mieux que des indications qualitatives.

Soit en effet RM, un sel complexe d'un métal paramagnétique M. La mesure de sa susceptibilité moléculaire permet, connaissant celle du radical acide R, de calculer la part contributive M_i du métal dissimulé. Wiedemann a donné les susceptibilités globales de sels des différents métaux, négligeant en première approximation le rôle du radical acide. Soit I la susceptibilité du métal M. Nous définirons au point de vue magnétique la complexité du composé RM par le rapport :

$$\frac{I - M_i}{I}$$

Posons : $\Delta = I - M$;

Si $\Delta = 0$, du point de vue magnétique, le sel étudié n'est pas complexe.

Si $\frac{\Delta}{I} > 1$, le composé complexe est diamagnétique.

Si $\frac{\Delta}{I} < 1$, le composé complexe est paramagnétique.

On peut ainsi aborder le problème énoncé par Mme Cotton-Feytis. « Etant donné un type de complexe, on peut se proposer de voir comment le magnétisme moléculaire est modifié par l'intervention de différents groupements, NH^3 , H^2O , Cl^- , OH^- et affecter chacun d'eux d'un module qui le caractérise dans les combinaisons du même genre. »

Abegg et Bödlander ont signalé que la tendance à la formation des complexes décroît quand l'électro affinité croît. Les métaux moins électropositifs que l'hydrogène donnent seuls des radicaux électronégatifs complexes. Les mêmes auteurs mentionnent que dans la série : Cl, Br, I, CN, la tendance à la formation des sels complexes va en croissant de Cl à CN.

Nous avons pensé que l'étude des propriétés magnétiques des sels complexes nous permettrait peut-être de mettre en valeur le rôle joué par certains groupements CO^2 , CN, NH^3 , le noyau benzénique, les doubles liaisons et de contribuer ainsi à l'étude de la constitution de certains composés organiques.

Dès avant 1900, Fleury avait isolé les premiers sels organiques complexes, remarquant que les acides tartrique, malique, citrique empêchent la précipitation des métaux lourds par la potasse en donnant des sels analogues aux émétiques. L'étude des radicaux complexes donnés par l'antimoine, le bismuth, le bore, le cuivre, le cobalt trivalent avec l'acide tartrique et parfois l'acide malique a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Thomas a préparé le ferro et le ferri-oxalate de potassium. Weinland a signalé la présence du fer dans les anions complexes qu'il forme avec les acides glycolique, malonique, lactique.

Pour préparer de nouveaux sels complexes dérivés d'acides cycliques et hétérocycliques, nous nous sommes adressés aux acides triazine tricarboxylique, cyanurique, mellique. L'étude chimique et magnétique de ces composés constitue la première partie de ce travail.

Assuré alors du rôle important joué par le groupement carboxyle dans la formation des ions complexes, nous avons poursuivi l'étude des dérivés cobalteux d'acides gras à chaîne de quatre atomes de carbone.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. Pascal, à l'Institut de Chimie de Paris, puis à la Sorbonne en 1929 et 1930. Qu'il me soit permis d'assurer ici M. Pascal de ma profonde reconnaissance, tant pour l'enseignement que j'ai reçu à l'Institut de Chimie de Lille, que pour les conseils précieux qu'il m'a ensuite donné dans son laboratoire.

MÉTHODE DE MESURES

Nous avons déduit le coefficient d'aimantation moléculaire des corps étudiés de leur coefficient d'aimantation spécifique, mesuré à l'aide de la Balance de Curie et Chéneveau. On utilise dans cet appareil le champ magnétique non uniforme produit par un aimant mobile à entrefer étroit. La substance est placée dans un petit tube cylindrique en verre, verre préparé spécialement de façon telle qu'il ne cause aucune déviation. Eloigné de l'aimant, le tube est soumis à une force nulle ; placé dans l'entrefer symétriquement par rapport aux pôles de l'aimant, la force qu'il subit est encore nulle. Mais il existe une position de l'aimant par rapport au tube où la force qui s'exerce sur ce dernier est maxima. On lit alors cette déviation maxima d au moyen du système optique lié au fil de torsion qui supporte le tube. Elle correspond à la force maxima P , qui s'exerce sur la masse m de la substance placée dans le tube, substance dont on recherche le coefficient d'aimantation spécifique χ . En opérant de même avec une masse m' d'une substance dont le coefficient d'aimantation spécifique χ' est connu, on mesure la déviation d' correspondant à la force maxima P' .

P et P' sont tels que :

$$\frac{P}{P'} = \frac{d}{d'} = \frac{m(\chi - \chi_0)}{m'(\chi' - \chi_0)}$$

χ_0 étant la susceptibilité spécifique de l'air. En rapportant d et d' à des poids égaux des deux substances, il reste :

$$\frac{P}{P'} = \frac{\chi - \chi_0}{\chi' - \chi_0}$$

d'où, en posant :

$$\frac{P}{P'} = \lambda$$

$$(I) \quad \chi - \chi_0 = \lambda (\chi' - \chi_0)$$

En appelant ρ la masse spécifique du corps étudié, ρ' celle du corps étalon, dans les conditions de l'expérience :

$$\chi_s = \lambda \frac{\rho'}{\rho} \left(\chi'_s - \frac{\chi_0}{\rho'} \right) + \frac{\chi_0}{\rho}$$

Comme la substance est une poudre de densité de charge égale à ρ mais dont la masse spécifique véritable est D, la quantité χ_s n'est plus égale à la susceptibilité réelle χ_r de la substance. Elle représente celle d'un milieu hétérogène contenant des cavernes pleines d'air. En appelant ν , la fraction de l'unité de volume prise par le solide, α , la masse spécifique de l'air, la densité de charge est donnée par la formule :

$$\rho = \nu D + (1 - \nu) \alpha$$

La susceptibilité spécifique moyenne de la charge χ_s est donnée par la relation :

$$\rho \chi_s = \nu D \chi_r + (1 - \nu) \chi_0$$

et comme :

$$\nu = \frac{\rho - a}{D - a}$$

$$\chi_s = \frac{D(\rho - a)}{\rho(D - a)} \chi_r + \frac{D - \rho}{\rho(D - a)} \chi_0$$

Pour le corps étalon :

$$\chi'_s = \frac{D'(\rho' - a)}{\rho'(D' - a)} \chi'_r + \frac{D' - \rho'}{\rho'(D' - a)} \chi_0$$

En portant dans (I) :

$$\frac{D(\rho - a)}{D - a} \chi_r + \frac{a - \rho}{D - a} \chi_0 = \lambda \left[\frac{D'(\rho' - a)}{D' - a} \chi'_r + \frac{a - \rho'}{D' - a} \chi_0 \right]$$

Comme a est très petit par rapport à $D - \rho'$, on peut remplacer $\rho'(D - a)$ par $(\rho' - a)D$.

d'où :

$$\chi_r = \lambda \frac{\rho'}{\rho} - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\rho'\lambda}{D'} - \frac{\rho}{D} \right) \chi_0$$

Pour obtenir des résultats comparables, il importe d'opérer à température constante. Nous nous sommes placés à 16°. Comme substance étalon, nous avons utilisé le pyrophosphate de manganèse $P_2O_7 Mn^2$, dont la susceptibilité spécifique est : 102, 24, 10^{-6} à 17°, susceptibilité comparable à celles des corps paramagnétiques examinés.

Il faut avoir soin de réaliser un tassement de la matière dans le tube aussi homogène que possible et sensiblement constant. Aussi est-il important pour éliminer cette cause d'erreur de répéter les mesures en remplissant de nouveau le tube et de prendre la moyenne des chiffres ainsi obtenus. Si le

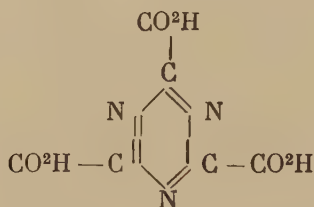
corps est finement broyé, on arrive rapidement à effectuer des mesures comparables.

La valeur du terme correctif est environ le centième de $\lambda \frac{\rho'}{\rho}$. Aussi nous sommes-nous contentés de déterminer D au moyen d'une échelle de densité avec une erreur absolue inférieure au dixième.

On obtient ainsi la susceptibilité spécifique réelle χ_r . En multipliant par le poids moléculaire du corps étudié, on obtient la susceptibilité moléculaire cherchée.

RADICAUX COMPLEXES DÉRIVÉS DE L'ACIDE TRIAZINE TRICARBOXYLIQUE

Les cyanures complexes de la famille du fer sont souvent considérés comme dérivés d'un acide tricyanhydrique $(\text{CNH})^3$ auquel on attribuerait une structure hexagonale. Ce serait l'azocarbure fondamental de la série des triazines. On peut donc penser que l'acide :



dans lequel au noyau triazinique est joint le groupe carboxyle, lui-même générateur d'oxalates complexes, doit donner avec les métaux lourds des radicaux organométalliques électronégatifs. M. Pascal a démontré que les sels de fer de cet acide étaient bien analogues aux métallocyanures mais moins stables. C'est sous la direction de M. Pascal que nous avons poursuivi l'étude des autres dérivés métalliques de cet acide, travail qui a fait l'objet de deux notes aux Comptes Rendus de l'Académie des sciences.

PRÉPARATION DE L'ACIDE TRIAZINE TRICARBOXYLIQUE

Cette préparation comprends trois phases :

1° On prépare d'abord l'oxamate d'éthyle.

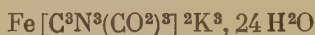
On fait passer un courant d'ammoniac dans de l'oxalate d'éthyle. On arrête la réaction lorsque le poids d'ammoniac absorbé est égal à celui de l'oxalate d'éthyle initial. Par refroidissement l'oxamate d'éthyle se dépose.

2° On fait alors un mélange aussi homogène que possible d'oxamate d'éthyle et d'une quantité au moins égale de P^2O^5 dans un ballon à réfrigérant. C'est de l'homogénéité de ce mélange que dépend le rendement. On chauffe à 130° ce qui présente quelques difficultés car la masse est très peu conductrice et il est nécessaire d'élever régulièrement la température. On recueille le liquide distillé généralement coloré en rose ou en brun pâle par des impuretés. Il y a intérêt à ne pas redistiller, ces impuretés jouant un rôle nettement favorable au meilleur rendement.

3° On fait alors arriver un courant de HCl gazeux sec dans le liquide à saturation. On laisse reposer 24 heures. Si tout n'est pas pris en masse, il faut refaire passer HCl en chauffant légèrement. On saponifie ensuite l'éther par une solution alcoolique de potasse et recueille $C^3N^3(CO^2K)^3$.

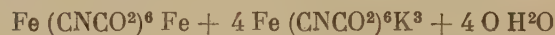
PRÉPARATION ET DESCRIPTION DES SELS COMPLEXES DE L'ACIDE TRIAZINE TRICARBOXYLIQUE

C'est à M. Pascal qu'on doit la première étude des triazines tricarboxylates complexes. L'étude des sels ferreux et ferriques mettait en évidence la dissimulation du fer à ses réactifs chimiques dans les différentes combinaisons suivantes :



ferricyanocarboxylate de potassium jaune orangé.

Le sel double :



Le ferrocyanocarboxylate de potassium.



Le ferrocyanocarboxylate ferrosopotassique :



cristaux violets gris plus dissociés que les précédents en solution.

Dérivés cobalteux.

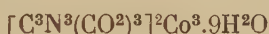
Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de cobalt à une solution de triazine tricarboxylate de

potassium, le précipité d'abord formé se dissout jusqu'à ce que soient atteintes les proportions respectives de 3 atomes de cobalt pour 2 molécules de triazine tricarboxylate de potassium.

La liqueur jaune brunâtre ne donne plus alors les réactions de l'ion cobalteux.

Réactif	La solution
NH ⁴ OH	donne un précipité jaune brun
KOH	donne un précipité bleu
CO ³ (NH ⁴) ²	donne un précipité brun noir
KCN	se colore en jaune
SCNK	se colore en rose

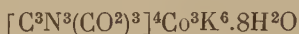
Par addition d'un léger excès de chlorure de cobalt, ou en laissant reposer la liqueur, on obtient un précipité chamois dont la composition répond à la formule :



Ce précipité est généralement impur. Il est préférable pour isoler le composé de traiter une solution de chlorure de cobalt par le triazine tricarboxylate de potassium en ayant soin de ne pas précipiter tout le cobalt. Le précipité insoluble dans l'eau, lavé, séché sur vide sulfurique répond bien alors à la formule précédente.

Si au contraire, on opère en présence d'un excès de triazine tricarboxylate de potassium, la liqueur jaune brunâtre déjà signalée laisse comme précédemment déposer le corps chamois souillé de petites quantités de sels basiques. Puis, elle vire au rouge

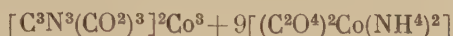
bordeaux, donne alors les réactions de l'ion cobalt et si on a eu la précaution de partir de solutions saturées en CoCl_2 et $\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2\text{K})^3$ laisse déposer de beaux cristaux chamois clair du corps :



C'est seulement au bout de plusieurs jours que la teinte de la liqueur s'éclaircit et vire au rose. En même temps qu'un dépôt brun basique se forment des écailles roses auxquelles l'analyse attribue une composition identique à celle du premier précipité chamois. Il paraît cependant difficile de considérer ce corps comme un isomère stéréochimique de $[\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2)^3]^4\text{Co}^3 9. \text{H}^2\text{O}$.

Cet isomère s'accorderait mal en effet avec la théorie des tensions de Bayer. Nous avons pensé que ce sel pouvait être un produit d'hydrolyse, oxalate double de cobalt et d'ammonium. Il n'en est pas cependant tout à fait ainsi. Si on dose sur ce corps l'acide oxalique par le permanganaté, on ne trouve que les deux tiers du carbone donnés par l'analyse organique. Et on peut par addition d'un sel de manganèse reconnaître la présence du noyau triazine tricarboxylique à la coloration jaune caractéristique développée par les sels manganeux. Il faut admettre une hydrolyse interne, de la chaîne triazinique carboxylée si peu stable dans ces composés. Cette hydrolyse s'arrête lorsque toute l'eau de cristallisation a été utilisée à la formation d'oxalate double du cobalt et d'ammonium ce qui donne

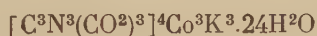
pour le précipité rose la formule d'un sel double.



On peut d'ailleurs constater qu'il en est bien ainsi en additionnant de traces d'acide oxalique ou d'un autre acide le précipité chamois mis en suspension dans l'eau. On voit directement se former le sel rose précédent, l'hydrolyse s'arrêtant lorsque la réserve constituée par l'eau de cristallisation est disparue. Ce n'est que bien longtemps après que l'hydrolyse s'achève en oxalate double de cobalt et d'ammonium.

Dérivé cobaltique.

Si on a eu soin de filtrer la liqueur rose, elle dépose de l'oxalate d'ammonium et devient alcaline. Elle prend lentement une teinte violacée. C'est alors une solution cobaltique. Par l'alcool, on peut précipiter une poudre violacée, très soluble dans l'eau, de constitution :



que l'on peut d'ailleurs insolubiliser en substituant par double décomposition le baryum au potassium.

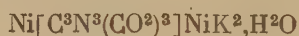
L'oxydation à l'air de la liqueur rose est très lente; il est plus facile d'accélérer la formation de composés cobaltiques par l'eau oxygénée. Mais les poudres violacées obtenues en précipitant par alcool avaient alors une composition mal définie.

Dérivés du nickel.

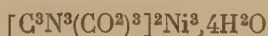
L'addition progressive de chlorure de nickel à une solution de triazine tricarboxylate de potassium provoque un précipité blanchâtre soluble par agitation jusqu'à la quantité limite de deux atomes de nickel pour deux molécules de triazine tricarboxylate de potassium. La liqueur jaune verdâtre ainsi obtenue ne donne plus les réactions de l'ion Ni.

Réactif	La liqueur
KOH	donne un louche jaunâtre
NH ⁴ OH	Id.
CO ³ Na ²	ne se modifie pas
KCN	Id.

Elle laisse déposer un sel vert clair de constitution :

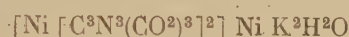


De la liqueur filtrée, au bout de plusieurs heures précipite un corps vert pâle légèrement jaunâtre dont la composition centésimale répond à la formule :

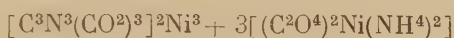


Ultérieurement nous avons été surpris de voir que le sel de nickel $[\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2)^3]^2\text{Ni}^3, 4\text{H}^2\text{O}$ se révélait à l'analyse magnétochimique comme non complexe. Cette propriété inattendue rapprochée de la lenteur de sa précipitation des eaux mères du sel nickelopotassique, nous a fait supposer qu'il devait

être non un triazine tricarboxylate de nickel mais un produit d'hydrolyse. En fait, le chauffage du sel vert complexe :



en milieu légèrement alcalin fixe de l'eau sur lui et le décolore. On arrive bien à la composition globale $\text{C}^{12}\text{N}^6\text{O}^{12}\text{Ni}^3 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$, mais on se trouve en réalité devant un sel double formé d'oxalate nickeloammoniacal associé au triazine tricarboxylate de nickel anhydre.

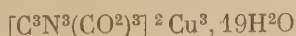


Dérivés du cuivre.

L'addition de sulfate de cuivre à une solution de triazine tricarboxylate de potassium provoque la formation d'un précipité vert pâle qui se dissout par agitation dans l'excès de sel alcalin en donnant une liqueur vert émeraude. Cette solution ne présente plus du tout les réactions de l'ion cuivre.

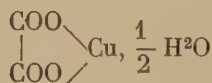
Réactif	La Liqueur
$(\text{NH}^4)^2\text{S}$	se colore en noir
NH^4OH	se teinte à peine en bleu
KOH	ne précipite pas
SCNK	donne une coloration rougeâtre
$\text{Fe} (\text{CN})^6\text{K}^4$	précipité blanc.

Cette liqueur vert émeraude dépose en présence d'un excès de sulfate de cuivre, un précipité dont la composition primitive est :



Il est de couleur vert d'eau, sensible à la lumière solaire en devenant vert brunâtre. Il devient rapidement basique sans cependant répondre à une constitution définie. Pour l'obtenir pur, il faut verser la solution de triazine tricarboxylate de potassium dans la solution de sel de cuivre.

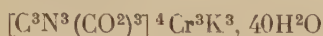
En présence d'un excès de triazinetricarboxylate de potassium, la liqueur filtrée et débarrassée du corps vert impur change de teinte, vire au bleu, et dépose des croûtes bleues pâles. Il s'agit là encore d'un produit d'hydrolyse. Les précipités verts mis en suspension dans de l'eau légèrement acidulés prennent rapidement la teinte bleue pâle. Mais ils ne semblent pas correspondre à un produit défini. En un temps qui peut atteindre quinze jours, on peut observer le dépôt des derniers produits d'hydrolyse : fines aiguilles bleu noir et cristaux cubiques plus denses d'un bleu vif. Ces deux corps précipitent en très minime quantité. Les aiguilles sont de l'oxalate double du cuivre et d'ammonium, les cubes, de l'oxalate :



Dérivé du chrome.

Que l'on opère en présence d'un excès de sel de chrome, ou inversement de triazine tricarboxylate de potassium, il se forme toujours de fins cristaux violet clair insolubles.

La constitution de ce composé répond à la formule :



Dérivé du manganèse.

Ce sel présente une curieuse coloration jaune clair. Sa précipitation est presque instantanée sous forme d'une poudre cristalline. En présence d'un excès de sel de manganèse, l'addition de triazine tricarboxylate de potassium provoque la précipitation complète de l'acide sous forme du composé :



Ce précipité constitue en outre une réaction colorée très sensible du manganèse. Nous avons dissous un gramme de manganèse sous forme de sulfate dans un litre d'eau. Une prise de 100 cmc. précipitée par un excès de triazine tricarboxylate de potassium permet de doser pondéralement tout le manganèse contenu dans la prise d'essai. Pour une prise d'essai de 10 cmc., c'est-à-dire 0 gr. 01 de manganèse, on observe encore une coloration jaune très nette.

Si on excepte la présence des sels d'uranyle, qui donnent avec le triazinetricarbonylate de potassium un précipité jaune de triazine tricarbonylate d'uranyle, la formation de ce composé est caractéristique des sels manganeux et permet de déceler leur présence même en très faible quantité.

Propriétés chimiques des triazine tricarbonylates métalliques

Pour les sels métalliques de cet acide insolubles dans l'eau, nous n'avons pu trouver aucun solvant n'exerçant sur eux une action chimique. Ils se dissolvent dans une solution concentrée d'ammoniaque ou de cyanure alcalin.

Avec l'ammoniac, les sels de nickel se dissolvent lentement en donnant une liqueur bleu-violacée, les sels de cobalt donnent une solution jaune-rougeâtre, le sel de chrome dans un grand excès se dissout en communiquant au liquide une coloration rose ; le sel de cuivre donne une liqueur bleue, le sel de manganèse une solution incolore. Il est intéressant de signaler que ce dernier sel mis en présence d'une solution de bisulfite alcalin et chauffé légèrement, se dissout.

La solution, dont nous proposons de reprendre ultérieurement l'étude conserve la curieuse coloration jaune du sel insoluble primitif.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE DES SELS DÉRIVÉS DE L'ACIDE TRIAZINE TRICARBOXYLIQUE

La dissimulation des ions métalliques à leurs réactifs chimiques habituels marque déjà l'existence de radicaux complexes. Pour préciser la constitution de ces sels solides, insolubles pour la plupart dans tous les solvants usuels, nous en avons fait l'analyse magnétique à la température de 16° selon la technique exposée précédemment. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

La susceptibilité moléculaire de chacun de ces composés a été calculée à l'aide des susceptibilités ioniques I de Wiedemann corrigée du diamagnétisme du radical triazine tricarboxylique que nous avons pris égal à $-771,5 \cdot 10^{-7}$ cgs, et de l'eau de cristallisation.

M_i est la part contributive d'un atome métallique dissimulé, calculé en tenant compte des atomes métalliques non dissimulés, du radical acide et de l'eau de cristallisation.

La complexité représente ainsi que nous l'avons défini précédemment le rapport :

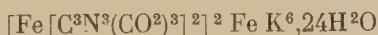
$$\frac{I - M_i}{I}$$

Formule brute	γ_m 10-3 à 16° observé	Formule déduite	Mi 10-3	I 10-3	Complexité
(CNCO ₂) ₆ Ni ³⁺ 4H ₂ O	12,62	(Voir plus loin)	non complexe	non complexe	non complexe
(CNCO ₂) ₆ Ni ²⁺ K ² H ₂ O	3,46	[Ni ₁ [C ³ N ³ (CO ₂) ₃] ²] NiK ² H ₂ O	— 0,74	+ 4,3	4,17
(CNCO ₂) ₁₂ Fe ³⁺ 3K ⁶ 24H ₂ O	15,8	[Fe ₁ [C ³ N ³ (CO ₂) ₃] ²] ² Fe ³⁺ K ⁶ 24H ₂ O	+ 2,12	+ 12	0,82
(CNCO ₂) ₆ Mn ²⁺ K ² 6H ₂ O	23,2	[Mn ₁ [C ³ N ³ (CO ₂) ₃] ²] MnK ² 6H ₂ O	+ 8,95	+ 14,6	0,38
(CNCO ₂) ₆ Co ³⁺ 9H ₂ O rose	29,17	(Voir plus loin)	non complexe	non complexe	non complexe
(CNCO ₂) ₆ Co ³⁺ 9H ₂ O chamois	18,08	[Co ₁ [C ³ N ³ (CO ₂) ₃] ²] ² Co ²⁺ 9H ₂ O	— 1,34	+ 9,8	4,13
(CNCO ₂) ₁₂ Co ³⁺ 3K ⁶ 8H ₂ O	10,76	[Co ₁ [C ³ N ³ (CO ₂) ₃] ²] ² CoK ⁶ 8H ₂ O	+ 0,55	+ 9,8	0,94
(CNCO ₂) ₆ Cu ³⁺ 49H ₂ O	3,97	[Cu ₁ [C ³ N ³ (CO ₂) ₃] ²] ² Cu ²⁺ 49H ₂ O	+ 1,04	+ 1,6	0,35

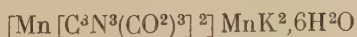
Ainsi, l'étude magnétique met en évidence l'analogie des sels rose et vert pâle précipités respectivement de solutions contenant du cobalt et du nickel. Comme l'étude chimique du sel rose le laissait prévoir, ce produit d'hydrolyse ne correspond pas à un radical électronégatif complexe mais à un sel double. Le fait que l'analyse magnétique attribuait au sel vert pâle de nickel la constitution d'un sel double nous a conduit à vérifier que ce composé était bien un produit d'hydrolyse. Il est curieux de constater que dans le cas des sels de cobalt, la formation du sel rose se produit en milieu acide alors que le composé analogue du nickel se forme en milieu alcalin.

CONCLUSIONS

Lorsqu'on arrête l'addition du sel du métal lourd à une solution de triazine tricarboxylate de potassium au moment où le précipité cesse de se redissoudre dans l'excès de sel alcalin, on observe généralement au bout de quelques minutes ou de quelques heures la précipitation de cristaux microscopiques ou de flocons vivement colorés, dus à la réaction du complexe sur ces produits d'hydrolyse. On sépare ainsi les sels mixtes peu solubles :



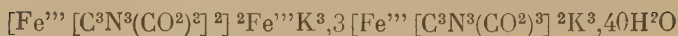
cristaux violets gris-foncés donnant une solution rouge vineux.



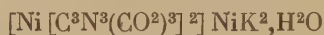
cristaux jaunes d'or insolubles.



fins cristaux violets gris.

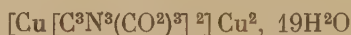


cristaux microscopiques jaunes orangés

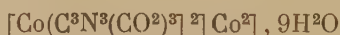


flocons verts clairs

ou des sels dans lesquels le métal alcalin a été entièrement déplacé par le métal lourd.



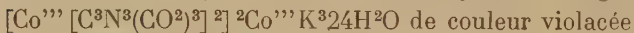
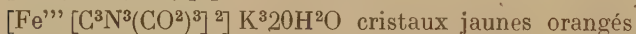
flocons verts clairs



cristaux chamois

Si on opère sur une solution contenant un grand excès de sel alcalin (10 molécules par exemple au moins pour une du sel du métal lourd) on obtient parfois des sels complexes assez solubles qu'il faut quelquefois précipiter par l'alcool.

Tels sont les complexes :



Tous ces composés sont, non des sels de l'acide triazine tricarboxylique, mais des sels dérivés d'un radical organométallique acide.

Ces ions complexes sont moins stables que ceux des métallo-cyanures correspondants. Leur hydrolyse aboutit à des oxalates, l'azote du produit intermé-

diaire (l'acide cyanoformique) $\text{CN}\cdot\text{CO}^2\text{H}$ passant à l'état d'azote ammoniacal, non sans quelquefois s'arrêter, pour un temps, à un sel double stable ainsi que nous l'avons constaté pour les dérivés du nickel et du cobalt.

RADICAL COMPLEXE DÉRIVÉ DE L'ACIDE CYANURIQUE

Si, dans l'acide triazine tricarboxylique on substitue à chaque groupement CO^2 , une fonction oxhydre, on arrive à l'acide cyanurique. Nous nous sommes proposés, par le moyen de l'analyse magnétique des sels de cet acide dérivés du cobalt, de comparer les influences respectives exercées par les groupes CO^2 et OH dans la formation des radicaux électronégatifs complexes.

Préparation et description des cyanurates de cobalt.

Nous avons obtenu l'acide cyanurique par passage d'un courant de chlore dans l'urée chauffée à 130° - 140° .

Le cyanurate trisodique, insoluble dans la soude, a été filtré sur amiante. Il se présente sous forme de longs cristaux blancs. En solution aqueuse, il est immédiatement hydrolysé. Aussi, nous n'avons pu obtenir de sel mixte de cobalt et de sodium par double décomposition.

Mais cette hydrolyse conduit à la formation d'un

complexe insoluble. En présence d'un excès de sulfate cobalteux, la solution de cyanurate trisodique précipite un sel anhydre bleu vert dont la composition répond à la formule :



L'addition d'une quantité équimoléculaire de sulfate cobalteux au cyanurate trisodique donne de fines aiguilles mauves d'un composé acide dicobalteux :



Si on opère à l'ébullition en présence d'un excès de cyanurate trisodique, la solution par refroidissement laisse de longues aiguilles roses du sel acide monocobalteux.



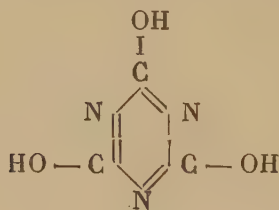
Etude magnétique des cyanurates de cobalt.

Pour déterminer la complexité éventuelle de ces composés, nous avons opéré comme précédemment à 16° sur ces sels réduits à l'état pulvérulent. La correction due au diamagnétisme du radical cyanurique a été effectuée en prenant pour $\text{C}^3\text{N}^3\text{O}^3$ la valeur —559 10 cgs. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Formule brute	χ_m 10-3 à 16° observé	Formule déduite	Mi 10-3	I 10-3
$C^6N^6O^6Co^3$	25,61	$[Co(C^3N^3O^3)^2]Co^2$	+ 6,07	+ 9,8
$C^6N^6O^6H^2Co^26H^2O$	19,09	$(C^3N^3O^3)^2Co^2H^26H^2O$	non complexe	
$C^6N^6O^6H^4Co,3H^2O$	9,25	$(C^3N^3O^3)^2CoH^43H^2O$	non complexe	

CONCLUSIONS

La facilité avec laquelle le noyau triazinique forme des radicaux complexes est donc singulièrement atténuée dans l'acide cyanurique. Or, il n'est pas douteux que les atomes de cobalt soient fixés sur les groupes OH. L'étude magnétique de cet acide et de ses sels a conduit M. Pascal à le considérer dans ces composés comme triazine substituée et à proposer pour eux des formules dérivées du type :

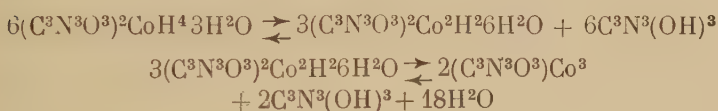


Les mesures spectrophotographiques, réalisées par M. Castille et Mlle Ruppel, ont conduit ces auteurs à conclure que si, en solution neutre, l'acide cyanurique réagit sous forme cétonique, il s'œnolise en solution alcaline.

Le complexe donné par la saturation de toutes

les fonctions acides est donc bien un cyanurate et non un isocyanurate, et cette saturation est la raison pour laquelle l'hydrolyse des cyanurates acides conduit ici au complexe correspondant.

Ainsi le sel monocobalteux rose $(C^3N^3O^3)^2CoH^4 3H^2O$ mis en suspension aqueuse passe progressivement par une élévation de température à l'état de sel dicobalteux mauve, puis de sel complexe vert bleu tricobalteux. La première étape est atteinte vers 45° , la seconde à une température voisine de 90° . Le phénomène est réversible et peut être représenté par les équations :



Au refroidissement, on observe rarement le passage par l'intermédiaire du sel mauve dicobalteux. Le sel rose monocobalteux se retrouve toujours mêlé d'un peu du sel complexe bleu vert et la proportion de celui ci dépend naturellement de la quantité d'eau mise en jeu et dans laquelle reste dissoute une partie de l'acide libéré par hydrolyse.

Il est intéressant de comparer les influences respectives des deux groupements CO^2H et OH dans la formation des radicaux complexes dérivés du noyau triazinique. Celle du groupement carboxyle est nettement plus marquée.

Ainsi $[CO(C^3N^3(CO^2)^3)^2]^{''''}$ a pour complexité 1,13 alors que le cyanurate correspondant $[CO(C^3N^3O^3)^2]$

possède une complexité de 0,38 seulement c'est-à-dire sensiblement trois fois moindre. Si on admet l'identité des deux noyaux triaziniques, la dissimulation du métal paramagnétique provoquée par la présence d'un carboxyle serait trois fois plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que celle du même composé où au carboxyle serait substitué un oxydhrile.

RADICAUX COMPLEXES DÉRIVÉS DE L'ACIDE MELLIQUE

Des résultats précédents découle l'aptitude remarquable du groupement carboxyle à entraîner les métaux lourds dans des radicaux électronégatifs complexes. On pouvait présumer qu'une molécule où le groupement carboxyle serait partie constitutive maintes fois répétée, aurait une aptitude particulière à former avec les métaux lourds des sels complexes. Nous nous sommes adressés pour vérifier cette hypothèse aux dérivés cobalteux, ferriques, et ferreux de l'acide mellique, où six groupes carboxyles sont directement soudés au noyau benzénique.

Préparation de l'acide mellique.

Nous n'avons pas eu recours à la méthode généralement employée : oxydation du charbon de sapin par l'acide nitrique en présence de V^2O^5 . L'opération est longue, délicate à conduire sur les poids de matière qu'il nous fallait transformer.

Nous nous sommes adressés au procédé signalé par Maumené et qui ne semble jamais avoir été repris depuis sa publication.

Cet auteur signale que le tartrate neutre de potassium résiste à une température de 280° ; mais au dessus, il se colore s'il n'est tout à fait pur, perd toute l'eau qu'il contenait et se transforme en mellate neutre de potassium anhydre. On reprend par l'eau bouillante et fait cristalliser le sel :



Nous avons effectué l'opération au bain d'huile, en ayant soin d'élever la température aussi graduellement que possible. La coloration du tartrate est due en effet à la carbonisation causée par une chauffe très rapide. En laissant une heure au-dessous de 150°, puis en montant progressivement en deux heures à 280° et en maintenant cette température une heure, le rendement est quantitatif. Le tartrate de potassium ne perd pas d'acide carbonique ainsi que l'écrivait Maumené ; 3 molécules de tartrate perdent chacune les deux molécules d'eau des fonctions alcool secondaire, se cyclisent et laissent le mellate de potassium.



On reprend par l'eau bouillante et fait cristalliser le mellate de potassium. Si on a poussé la deshydratation trop rapidement, le tartrate carbonisé passe en solution sous forme de carbone colloïdal. Il faut le précipiter par le noir animal avant cristallisation.

Ce traitement est inutile si on veut obtenir l'acide lui-même. Par un léger excès d'acétate de plomb,

on déplace tout le potassium du mellate et précipite le sel de Plomb insoluble. On filtre le volumineux dépôt formé ; mis en suspension aqueuse, un courant d'hydrogène sulfuré précipite tout le plomb et fait passer l'acide mellique en solution. La liqueur filtrée l'abandonne par évaporation sous forme d'une poudre blanche. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient l'acide mellique sous forme de longues aiguilles blanches.

Dérivés cobalteux.

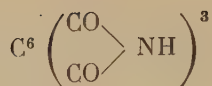
Le sel $C^{12}O^{12}Co^3$, $18 H^2O$ est connu. Il cristallise en prismes microscopiques de sa solution dans l'eau bouillante.

A froid, le mellate de potassium ne précipite pas une solution de chlorure de cobalt. Mais à l'ébullition, il se dépose de petits cristaux mauves d'un sel mixte de potassium et de cobalt.

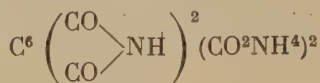


Dérivé ferrique.

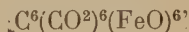
On ne peut obtenir de sel mixte du fer trivalent et d'ammonium. Le mellate d'ammonium $C^6(CO^2)^6(NH^4)^6 9H^2O$ cristallise par évaporation d'une solution ammoniacale d'acide mellique. On le sèche sous vide. Il se décompose en effet facilement par la chaleur en perdant de l'ammoniaque et en se transformant partie en paramide :



partie en euchroate d'ammonium.



Sa solution précipite les sels ferriques en flocons bruns rougeâtres. Ce sel ne retient pas d'eau à l'étuve à 100°. Sa composition répond à la formule du sel basique :



Dérivés ferreux.

L'addition du mellate d'ammonium à une solution de sulfate ferreux provoque un précipité blanc verdâtre qui disparaît rapidement par chauffage. A ébullition la liqueur précipite un sous-sel :



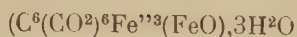
jaune citron. Séché à l'étuve, il perd 6H²O en devenant vert olive.

Si au lieu de mellate d'ammonium, on utilise le sel de potassium, il se forme un corps blanc verdâtre insoluble dans un excès des réactifs. Par une très longue ébullition, on arrive à le transformer partiellement en



Le premier sel entraîne dans sa précipitation des traces de potassium qui peuvent atteindre deux

pour cent en poids. Il répond sensiblement à la formule :



Etude magnétique

Si on excepte le sel mixte de cobalt et de potassium, tous ces composés sont basiques. Or la susceptibilité magnétique d'un oxyde n'est pas constante. Elle dépend des conditions de précipitation. On ne peut alors appliquer la loi d'additivité pour calculer la susceptibilité de ces sels indépendamment de la formation d'un complexe.

L'acide mellique présentant la curieuse propriété d'être paramagnétique, la correction due au radical $\text{C}^6(\text{CO}^2)^6$ sera ici positive.

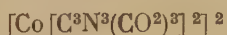
Nous avons trouvé à 20° : $2.274 \cdot 10^{-7}$ egsm pour ce composé.

Formule	$\chi_m \cdot 10^{-3}$ à 20°
$[\text{C}^6(\text{CO}^2)^6]_2\text{Co}^3\text{K}^69\text{H}^2\text{O}$	21,15
$\text{C}^6(\text{CO}^2)^3(\text{Fe}''^3\text{O})^6$	21,84
$\text{C}^6(\text{CO}^2)^6(\text{Fe}''\text{OH})^66\text{H}^2\text{O}$	36,34
$\text{C}^6(\text{CO}^2)^6\text{Fe}''^3(\text{FeO})3\text{H}^2\text{O}$	38,46

Il est probable que la dépression du paramagnétisme entraînée par l'existence de sels basiques est encore accentuée par la présence de l'acide mellique. En effet le sel mixte de cobalt et de potassium : $[\text{C}^6(\text{CO}^2)^6]_2\text{Co}^3\text{K}^6, 9\text{H}^2\text{O}$ est dérivé d'un ion complexe :

$[\text{Co}[\text{C}^6(\text{CO}^2)^6]]^2$ où la valeur de Co_1 est $1,33 \cdot 10^{-3}$

La complexité est donc : 0,86, c'est-à-dire presque égale à celle du triazine tricarbonylate correspondant :



dont la complexité est : 0,94.

L'acide mellique est donc bien générateur de complexes et ainsi se trouve mis en évidence l'aptitude remarquable du groupement carboxyle à entraîner un métal lourd dans un ion complexe d'une stabilité comparable à celle des métallocyanures.

ETUDE DE DÉRIVÉS COBALTEUX D'ACIDES GRAS A CHAÎNE DE QUATRE ATOMES DE CARBONE.

On sait que l'introduction dans une molécule incolore de certains groupements d'atomes, généralement non saturés provoque une absorption dans le spectre visible. Or l'existence d'un ion complexe se signale fréquemment par une coloration vive et souvent inattendue. Parmi les principaux chromophores, il faut citer :

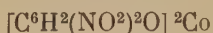
— $\text{CH} = \text{CH}$ — (en position et nombre déterminé),
 $\text{C} = \text{O}$, $\text{C} = \text{N}$, $\text{N} = \text{N}$, $\text{C} - \text{NO}$, NO^2 , I .

Nous avons pensé qu'il existait peut-être une certaine analogie entre ces groupements dont l'influence s'exerce d'une façon si marquée sur la coloration d'un composé et ceux, tels CN et CO^2 dont nous venons de constater l'importance dans la formation des ions complexes.

De fait, le groupe CN joue tant dans l'absorption du spectre visible que dans l'existence des ions complexes un rôle remarquable. Il semble bien qu'il en soit de même pour l'iode. L'iodomercurate de potassium HgI^4K^2 est le sel de potassium d'un ion complexe. Le mercure n'y est plus précipité par

la potasse même en grand excès. Ce composé formé d'éléments diamagnétiques se révèle paramagnétique aussi bien en solution comme l'a constaté M. Pascal, qu'à l'état solide, comme nous avons pu le vérifier au moyen de la balance de Curie et Chéneveau.

Pour constater le rôle joué par le groupement NO^2 , nous avons eu recours à l'acide picramique. Le sel de cobalt de cet acide cristallise en paillettes rouges très solubles dans l'eau, répondant à la formule :



Il est impossible d'obtenir d'une solution de ce corps une réaction de l'ion cobalt. C'est là un complexe semblable au ferrocyanure. Comme lui il est diamagnétique.

Il n'est donc pas douteux que les trois chromophores CN , NO^2 , I , jouent un rôle remarquable dans les anomalies chimiques et magnétiques qui traduisent l'existence d'un ion complexe.

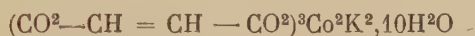
C'est pour étudier le rôle joué par la liaison éthylénique, les carbonyles que nous avons étudié quelques ions complexes dérivés de diacides en C^4 . Nous nous sommes adressés aux sels du cobalt de cet acide. Ceux-ci n'ont pas toujours été préparés et de plus, si de nombreux ions complexes contenant un atome de cobalt trivalent sont connus, les complexes cobalteux sont actuellement fort peu nombreux. Nous avons précédemment signalé quelques-uns et si l'ion cobalteux ne se prête pas

comme l'ion cobalt trivalent à la formation de cathions complexes, il entre cependant dans nombre d'ions électronégatifs complexes.

Maléates de cobalt.

Une solution d'acide maléique exactement neutralisée par le carbonate de potassium a été additionnée d'un grand excès de chlorure de cobalt (10 atomes de cobalt pour une molécule d'acide maléique).

En milieu aqueux comme en milieu alcoolique, il ne se dépose aucun précipité. Mais par évaporation lente, il se forme un corps mauve plus ou moins colloïdal dont la composition répond à la formule.



Après filtration, l'addition d'alcool à 95° provoque à ébullition un précipité bleu vif :



Si on évapore presque à siccité, on recueille en très faibles quantités du fumarate de cobalt et des cristaux de malate.

A partir de l'acide lui-même, on peut préparer un sel rose très soluble, déjà connu :



Fumarates de cobalt.

En présence d'un excès d'une solution de chlorure de cobalt, dix atomes de cobalt pour 1 molécule d'acide fumarique, l'acide fumarique neutralisé par CO^3K^2 laisse déposer par évaporation des cristaux rouges d'un sel mixte de cobalt et de potassium



on recueille ensuite des cristaux de fumarate neutre de cobalt :



Dioxytartrate de cobalt.

Nous sommes partis du sel de sodium :



insoluble dans l'eau. Par ébullition en solution aqueuse avec un sel cobalteux, il se colore en rose violacé et répond à la formule :



Aspartate gauche de cobalt.

Par évaporation d'une solution d'aspartate neutre de potassium en présence d'un excès de chlorure cobalteux, on obtient un vernis qu'il faut sécher longtemps à l'étuve pour obtenir pulvérulent. Très

hygroscopique il a une couleur bleue violacée et répond à la formule :

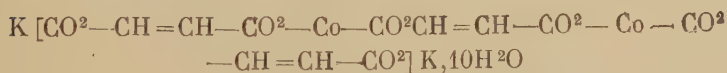


Rôle de la double liaison.

Les résultats de l'analyse magnétique des maléates et fumarates se trouve résumée dans le tableau suivant :

Formule	χ_m 10 ⁻³ 20° trouvé	Mi	I = 9,8
$(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)^3\text{Co}^2\text{K}^2, 10\text{H}^2\text{O}$	10,78	+ 6,12	
$(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)\text{Co}, 2\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$	9,42	non complexe	
$(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)\text{Co}, 3\text{H}^2\text{O}$	9,41	non complexe	
$(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)^2\text{Co}^2\text{K}^2, 2\text{H}^2\text{O}$	7,45	+ 8,36	
$(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)\text{Co}, 5\text{H}^2\text{O}$	8,44	+ 9,36	

Les maléates de cobalt sont des sels normaux. Dans les fumarates, il existe cependant une légère dépression, due sans doute à la distorsion spatiale. Mais l'acide maléique est susceptible de donner le sel d'un radical complexe :



sel mixte bien différent du composé donné par l'acide fumarique.

La complexité du fumarate est en effet seule-

ment 0,14 alors que celle du maléate atteint 0,37. Ainsi deux acides isomères stéréochimiques donnent deux ions complexes différents.

Rôle du groupement carbonyle.

La susceptibilité moléculaire du dioxytartrate de cobalt est $8,01 \cdot 10^{-3}$. Mais le dioxytartrate de sodium : $\text{CO}^2\text{Na} - \text{CO} - \text{CO} - \text{CO}^2\text{Na}$ est lui-même très faiblement paramagnétique. Sans doute cette curieuse anomalie est-elle à rapprocher de celles présentées par l'iodomercurate HgI^4K^2 et l'acide mellique. Mais ce sont jusqu'ici les seuls composés connus dont le diamagnétisme des atomes constitutifs soit transformé en paramagnétisme.

Nous n'avons pu évaluer avec une précision suffisante le paramagnétisme, d'ailleurs très faible, du dioxytartrate de sodium. En négligeant cette correction, qui viendrait augmenter la complexité du composé et en admettant ainsi : $M_1 = 8,01 \cdot 10^{-3}$, on trouve pour complexité du dioxytartrate de cobalt : 0,18. Bien que ce chiffre soit moindre que ceux que nous avons rencontrés jusqu'ici, la présence dans une molécule de groupements carbonyles entraîne donc cependant la formation d'un radical complexe par combinaison avec un métal lourd.

Rôle d'une fonction amine

La susceptibilité moléculaire de :



sel mixte de cobalt et de potassium de l'acide aspartique gauche est de : $13,79 \cdot 10^{-3}$. La valeur de M_1 est 5,38, la complexité de l'aspartate gauche 0,45 et la formule de ce composé doit s'écrire :



On voit l'importante perturbation due à la présence du groupement NH^2 , qui rappelle d'ailleurs le rôle joué par l'ammoniaque dans la formation des ammines.

CONCLUSION

Il existe donc une certaine analogie entre l'absorption du spectre visible produite par l'introduction d'un groupe chromophore dans une molécule et la complexité du même composé. Des chromophores comme $\text{C} = \text{N}$, $\text{CH} = \text{CH}$, NO^2 , I , $\text{C} = \text{O}$, introduits dans une molécule lui communiquent généralement une certaine complexité. Celle-ci dépend du nombre et des positions respectives de ces différents groupes. D'autres groupements peuvent cependant jouer le même rôle que ces chromophores. Nous avons rencontré ainsi les fonctions : carboxyle et amine, causes elles aussi d'une perturbation du paramagnétisme du composé complexe.

Complexités comparées de quelques sels.

Freed et Kasper ont trouvé pour valeur moyenne du manganèse dans les manganocyanures après correction des radicaux diamagnétiques :

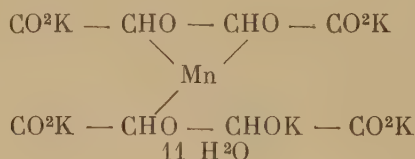
$$\chi_{\text{Mn}} = 1.650 \cdot 10^{-6}$$

Cette susceptibilité correspond à ce que nous avons nommé M_i .

Il est donc possible d'évaluer la complexité du composé qui est de 0,88.

M. Pascal a bien voulu nous permettre de publier ici les mesures qu'il a effectuées sur le manganitartrate de potassium et le cobaltocyanate de potassium.

Le manganitartrate étudié répond à la formule du composé préparé par A. Job :



Sa susceptibilité spécifique est $14,46 \cdot 10^{-6}$.

Sa susceptibilité moléculaire : $10122 \cdot 10^{-6}$.

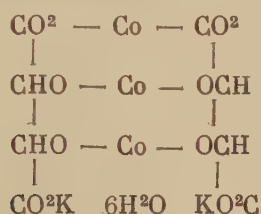
La part contributive du métal est de $10,27 \cdot 10^{-3}$.

Si on admet pour le manganèse trivalent, le chiffre de 14,6 qui correspond au métal bivalent, la complexité est alors de 0,29.

En additionnant une solution de chlorure cobal-

teux de tartrate de potassium dans les proportions de 10 atomes de cobalt pour une molécule de tartrate de potassium, nous n'avons obtenu aucun précipité. Mais en portant à ébullition, il se dépose une poudre rose foncé insoluble, dont la composition est identique que l'on soit parti de l'acide droit ou de l'acide gauche.

Sa composition répond à la formule :



Ces deux tartrates droit et gauche ont même susceptibilité atomique. Leur susceptibilité moléculaire est de : $25,99 \cdot 10^{-8}$.

En admettant que seuls les deux atomes de cobalt fixés sur les fonctions alcools sont dissimulés, la valeur de Co_i est de : $8,71 \cdot 10^{-8}$.

La complexité de ces tartrates est donc :

$$0,11$$

Dans le cobaltocyanate de potassium, étudié par M. Pascal, dont la susceptibilité moléculaire est $1008 \cdot 10^{-8}$, la valeur du cobalt de : $\text{Co}(\text{CNO})^4\text{K}^2$ est de $1.110 \cdot 10^{-8}$. La complexité du composé :

$$0,88$$

Il n'est pas douteux que la complexité varie non seulement en fonction du radical organique entraînant le métal paramagnétique dans l'anion, mais

aussi avec la nature même de cet atome métallique. Nous avons vu précédemment que deux isomères « cis, trans » sont susceptibles de donner deux anions complexes différents. Deux isomères « droit et gauche » donnent au contraire un anion complexe identique. Il faut donc considérer un troisième facteur, cause de ces anomalies magnétiques, dans les dispositions spatiales *respectives* des atomes constitutifs.

Procédés analytiques

Après calcination, le sel organique ainsi transformé en oxydes était dissous dans un acide approprié. La solution était évaporée à siccité. Le résidu, repris par l'eau, permettait, soit le dosage du métal lourd seul, soit de ce métal, puis du métal alcalin, selon les méthodes usuelles.

Le cuivre a été dosé à l'état de sulfocyanure cuivreux ;

Le manganèse sous forme de pyrophosphate ;

Le nickel à l'état de diméthylglyoxime nickel ;

Le fer par le nitroso β naphтол ;

Le chrome sous forme de chromate de baryum ;

Le potassium à l'état de perchlorate,

Le cobalt, par la dinitrosorésorcine.

Ce dernier réactif ne précipite pas les sels cobaltiques. Le triazine tricarbonylate cobaltipotassique même en milieu très chlorhydrique, ne donne lieu à aucun précipité. Eventuellement, en milieu acide,

il serait ainsi possible de doser le cobalt trivalent par différence en présence de sel cobalteux.

Parfois, nous avons substitué au dosage du cobalt par ce procédé, lorsque nous avons vérifié l'absence de sel alcalin, la transformation de l'oxyde de cobalt en sulfate cobalteux.

Il est intéressant de signaler que l'on obtient des résultats exacts dans le dosage cobalt potassium par le procédé suivant : transformation du composé organique en oxydes ; lavages répétés à froid puis à chaud par l'eau distillée ; dosage volumétrique de l'oxyde alcalin ainsi entraîné. L'oxyde de cobalt, resté insoluble, est dosé sous forme de sulfate cobalteux.

Mais ce procédé n'est pas applicable lorsque les proportions respectives de cobalt et de potassium dans le composé initial sont de trois atomes de cobalt pour deux atomes de potassium. Dans ces conditions, après calcination, même à une température peu élevée, il est impossible de séparer le potassium par lavages. Si on opère dans une capsule en platine et que l'on chauffe le résidu au chalumeau, il y a fusion, puis, par refroidissement, formation de cristaux verts, peu stables à la température ordinaire.

Le dosage du carbone des triazine tricarboxylates, par hydrolyse en acide cyano-formique titré ensuite par le permanganate, est parfois en défaut par suite de l'arrêt de l'hydrolyse dû à la formation des composés que nous avons précédemment signa-

lés. Nous avons alors employé la méthode de combustion organique à laquelle nous avons eu recours pour tous les composés préparés ultérieurement.

L'azote a été dosé volumétriquement après transformation en ammoniac par la méthode de Kjeldahl.

L'eau de cristallisation a été calculée par différence et ce résultat contrôlé au moyen des chiffres donnés par le dosage de l'hydrogène lorsque nous avons procédé à une combustion organique.

ANALYSES

Triazines tricarboxylates.

Calculé pour : $\text{Co}^3(\text{CNCO}_2)^6\text{9H}^{20}$

Co = 23,32 % N = 11,06 %

Trouvé Co = 23,34 % N = 11, 1 %

Calculé pour : $\text{Co}^3(\text{CNCO}_2)^{12}\text{K}^6\text{8H}^{20}$

Co = 12,68 % N = 12,04 %

Trouvé Co = 12,64 % N = 11,84 %

Calculé pour : $\text{CO}^3\text{C}^{12}\text{N}^6\text{O}^{21}\text{H}^{18}$ rose

Co = 23,32 % N = 11,06 %

Trouvé Co = 23,31 % N = 11,13 %

Calculé pour : $\text{Co}^3(\text{CNCO}_2)^{12}\text{K}^3\text{24H}^{20}$

Co = 11, 3 % N = 10,72 % C = 18,38 %

Trouvé Co = 11,42 % N = 11,03 % C = 18,43 %

Calculé pour : $\text{Ni}^3(\text{CNCO}_2)^6\text{4H}^{20}$

Ni = 26,45 % N = 12,52 % C = 21,52 %

Trouvé Ni = 26,42 % N = 12,80 % C = 21, 7 %

Calculé pour : $\text{Ni}^2\text{K}^2\text{C}^{12}\text{O}^{13}\text{N}^6\text{H}^2$

Ni = 18,35 % N = 13,29 % C = 22,78 %

Ni = 18,45 % N = 13,32 % C = 22,82 %

Calculé pour : $\text{Cu}^3(\text{CNCO}_2)^6\text{19H}^{20}$

Cu = 20 % N = 8,81 % C = 15,11 %

Trouvé Cu = 20, 4 % N = 8,83 % C = 15,67 %

Calculé pour : $\text{Cr}^3\text{K}^3(\text{CNCO}_2)^{12}\text{40H}^{20}$

Cr = 8,70 N = 9,37 C = 16,06

Trouvé Cr = 8,67 N = 9,32 C = 15,86

Calculé pour : $\text{Mn}^2\text{K}^2(\text{CNCO}_2)^6\text{6H}^{20}$

Mn = 15,47 N = 11,71 C = 19,85

Trouvé Mn = 15,43 N = 11,74 C = 19,79

Cyanurates.

Calculé pour : $(\text{CNO})^6\text{CO}^3$

Co = 41,25 C = 16,77

Trouvé Co = 41,23 C = 16,67

Calculé pour : $(\text{CNO}^6)\text{CO}^2\text{H}^26\text{H}^2\text{O}$

Co = 24,58 C = 15

Trouvé Co = 24,57 C = 14,87

Calculé pour : $(\text{CNO})^6\text{COH}^43\text{H}^2\text{O}$

Co = 15,8 C = 19,51

Trouvé Co = 15,79 C = 19,43

Mellates.

Calculé pour : $\text{CO}^3\text{K}^6[\text{C}^6(\text{CO}^2)^6]^{29}\text{H}^2\text{O}$

Co = 23,71 K = 10,2 C = 25,25

Co = 23,73 K = 9,77 C = 24,96

Calculé pour : $\text{C}^{12}\text{O}^{12}(\text{FeO})^6$

Fe = 43,75 C = 18,75

Trouvé Fe = 43,71 C = 18,56

Calculé pour : $\text{C}^6(\text{CO}^2)^6(\text{FeOH})^6 6\text{H}^2\text{O}$

Fe = 38,09 C = 16,32

Trouvé Fe = 38,13 C = 16,29

Maléates de cobalt.

Calculé pour : $(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)^4\text{Co}^3\text{K}^210\text{H}^2\text{O}$

Co = 19,08 K = 10,03 C = 24,69

Trouvé Co = 19,14 K = 10,11 C = 24,56

Calculé pour : $(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)\text{Co}_22\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$

Co = 22,43 C = 37,52

Trouvé Co = 22,39 C = 37,31

Fumarates de cobalt.

Calculé : $(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)_2\text{CoK}^22\text{H}^2\text{O}$

Co = 13,68 K = 18,09 C = 22,27

Trouvé Co = 13,63 K = 18,23 C = 21,94

Calculé pour : $(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)\text{Co}_5\text{H}^2\text{O}$

Co = 22,43 C = 18,25

Trouvé Co = 22,41 C = 18,18

Dioxytartrate de cobalt.

Calculé pour : $(\text{CO}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CO}^2)\text{Co}_2\text{H}^2\text{O}$

Co = 24,68 C = 20,08

Trouvé Co = 24,65 C = 19,94

Aspartate de cobalt.

Calculé pour : $(\text{CO}^2 - \text{CHNH}^2\text{CH}^2\text{CO}^2)_4\text{Co}^3\text{K}^28\text{H}^2\text{O}$

Co = 19,17 K = 8,45 C = 20,80

Trouvé Co = 19,22 K = 8,41 C = 20,47

CONCLUSION

Les nombreuses combinaisons formées par double décomposition entre les acides organiques ou leurs sels alcalins et les sels des métaux paramagnétiques engagent fréquemment le métal lourd en un ion complexe. La disparition des réactions chimiques du métal, d'ailleurs plus ou moins nette, marque toujours dans ces composés le passage du métal dans l'anion. Parallèlement on observe une anomalie magnétique. Pour un métal paramagnétique engagé dans un ion complexe, cette anomalie se traduit par une diminution de son paramagnétisme. Il est alors possible de donner du phénomène une expression quantitative et de comparer ainsi les divers ions complexes : il faut effectuer la mesure de la susceptibilité spécifique du composé après l'avoir réduit à l'état pulvérulent. Les mesures sont ainsi comparables, les divers ions étant saisis en leur état primitif indépendamment de toute hydrolyse et de l'erreur possible due à la concentration. Cette méthode est d'ailleurs seule applicable pour étudier la constitution des corps insolubles dans les solvants connus, phénomène fréquent chez les composés que nous avons étudiés.

La comparaison des constitutions de ces anions complexes met en évidence la présence de certains groupements fonctionnels qui sont nécessaires à leur formation. Ceux-ci ne sont pas sans analogie avec les groupements dits chromophores. Parmi ces groupements, nous avons signalé : CN , CO^2 , NH^2 , CO , $\text{CH} = \text{CH}$, NO^2 , I. Quand un d'entre eux se trouve isolé dans une molécule, sa présence ne suffit pas à entraîner le métal paramagnétique dans un ion complexe. Il faut que son existence se trouve répétée plusieurs fois dans la constitution de l'ion complexe ou que lui soit adjoind un ou plusieurs autres groupements tels que ceux cités précédemment. La dissimulation du métal dans l'ion complexe dépend d'autre part non seulement du nombre mais des positions respectives des différents atomes dans l'espace. Aussi les anions complexes donnés par deux acides isomères stéréochimiques sont de complexité différente.

Au cours de ce travail, nous avons préparé et mis en évidence l'existence des anions complexes suivants et mesuré ce que nous avons nommé leur complexité, chiffre mesurant la plus ou moins grande dissimulation d'un atome paramagnétique dans le radical :

Sel de l'ion complexe étudié	Complexité
$[\text{Ni}_4[\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2)^3]^2]\text{NiK}^2\text{H}^2\text{O}$	1,17
$[\text{Fe}_4[\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2)^3]^2]^2\text{FeK}^624\text{H}^2\text{O}$	0,82
$[\text{Mn}_4[\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2)^3]^2]\text{MnK}^25\text{H}^2\text{O}$	0,38
$[\text{Co}_4[\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2)^3]^2]\text{Co}^29\text{H}^2\text{O}$	1,13
$[\text{Co}_4[\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2)^3]^2]^2\text{CoK}^68\text{H}^2\text{O}$	0,94

Sel de l'ion complexe étudié	Complexité
$[\text{Cu}(\text{C}^3\text{N}^3(\text{CO}^2)^3)^2]\text{Cu}^{24}\text{H}^{20}$	0,35
$[\text{Co}(\text{C}^3\text{N}^3\text{O}^3)^2]\text{Co}^2$	0,38
$[\text{Co}[\text{C}^6(\text{CO}^2)^6]]^2\text{CoK}^6\text{H}^{20}$	0,86
$[\text{Co}^2(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)^3]\text{K}^{24}\text{H}^{20}$ maléate	0,37
$[\text{Co}(\text{CO}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2)^2]\text{K}^{22}\text{H}^{20}$	0,14
$[\text{Co}(\text{CO}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CO}^2)]^2\text{H}^{20}$	0,18
$[\text{Co}^3(\text{CO}^2 - \text{CHNH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2)^4]\text{K}^{28}\text{H}^{20}$	0,45

La simplicité de cette méthode, dans le cas fréquent où les réactifs chimiques sont insuffisants à classer les ions complexes, permet rapidement de mesurer la complexité des corps étudiés. De plus, il est facile d'obtenir ainsi une idée de la constitution d'un corps solide, même insoluble sans le soumettre à aucun traitement chimique qui vienne l'altérer, propriété précieuse pour peu que ce corps n'existe qu'en faible quantité.

BIBLIOGRAPHIE

- Urbain et Sénéchal.* — Introduction à la chimie des complexes.
Pascal — Contribution à l'étude des combinaisons complexes.
Thèse Paris, 1909.
Coton-Feytis (Mme). — Recherches sur les sels paramagnétiques. Thèse Paris, 1925.
Castille et Ruppel (Mlle). — Bulletin de la Société de chimie biologique, 1928, p. 645.
Du Bois. — Congrès international de Physique, 1900, t. II p. 460.
Curie (Pierre). — Thèse Paris, 1895.
Curie (P.) et Chéneveau. — Journal de Physique, t. II, 4^e série, p. 796, 1903.
Pascal. — C. R., 1923, t. I, p. 1887.
Pascal. — C. R., 180, 1925, p. 1850.
Fleury. — C. R. t. LXVII, p. 957.
Pascal et Lecuir. — C. R. t. 189, 1929, p. 49.
— C. R., t. 190, 1930, p. 784.
Verneuil. — B. Soc. Chim., 1894, p. 120.
Meyer et Steiner. — Monashefte fur chemie, t. 85, p. 475, 1914.
Maumené. — Bull. Soc. Chim., 13, 24.
Job et Goissedet. — C. R., 1911, t. 152, p. 265.
Freed et Kasper. — J. Am. Chem. Soc., t. 52, p. 1012, 1930.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Para et diamagnétisme à l'état moléculaire.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 juillet 1930

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

Pour le Recteur

l'Inspecteur de l'Académie,

P. MASSOULIER.

1034. — Impr. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 10-1930
